

- [3] a) A. Padwa, Y. Gareau, B. Harrison, A. Rodriguez, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3540–3545; b) D. L. Boger, M. Patel, *Prog. Heterocycl. Chem.* **1988**, *1*, 30–60.
- [4] a) J. Ficini, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *177*, 265–272; b) K. H. Dötz, I. Pruski, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2059–2063; c) J. Ficini, J. d'Angelo, S. Falou, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1645–1648; d) J. Ficini, *ibid.* **1979**, 1499–1502.
- [5] a) P. J. Stang, V. V. Zhdankin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1123–1178; b) Synthesevorschrift: P. J. Stang in [1 f], S. 67–98.
- [6] a) K. S. Feldman, M. M. Bruendl, K. Schildknegt, A. C. Bohnstedt, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5440–5452; b) K. Schildknegt, A. C. Bohnstedt, K. S. Feldman, A. Sambandam, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7544–7545.
- [7] a) W. Kirmse, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1212–1218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1164–1170; b) R. Walsh, S. Untiedt, M. Stohlmeier, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 637–642; c) J. J. W. McDouall, H. B. Schlegel, J. S. Francisco, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4622–4627.
- [8] Alle neuen Verbindungen wurden durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR- sowie IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, C,H,N-Analyse und/oder hochauflösende Massenspektrometrie charakterisiert.
- [9] Ausgewählte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen ( $\text{CDCl}_3$ ) der Acetylenkohlenstoffatome in 1-Alkynylamiden: **4b**:  $\delta = 95$  (s), 74 (s); **4c**:  $\delta = 91$  (s), 76 (s); **4d**:  $\delta = 92$  (s), 78 (s); **4e**:  $\delta = 98$  (s), 76 (s); zum Vergleich Trimethylsilyl-*N,N*-dialkyl-1-alkynylamine:  $\delta = 111$  (s), 61 (s). **6b**:  $\delta = 76$  (s), 60 (d); **6c**:  $\delta = 79$  (s), 62 (d); zum Vergleich *N*-Methyl-*N*-Phenyl-1-alkynylamin:  $\delta = 84$  (s), 56 (d).
- [10] Übersichten: a) N. E. Schore in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1037–1064; b) N. E. Schore, *Org. React.* **1991**, *40*, 1–90; c) P. L. Pauson in *Organometallics in Organic Synthesis* (Hrsg.: A. de Meijere, H. tom Dieck), Springer, Berlin, **1988**, S. 233; katalytische Pauson-Khand-Reaktionen: d) B. L. Pagenkopf, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2285–2286; e) B. Y. Lee, Y. K. Chung, N. Jeong, Y. Lee, S. H. Hwang, *ibid.* **1994**, *116*, 8793–8794; f) N. Jeong, S. H. Hwang, Y. Lee, Y. K. Chung, *ibid.* **1994**, *116*, 3159–3160; Naturstoffsynthesen: g) J. Tormo, A. Moyano, M. A. Pericàs, A. Riera, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4851–4856; h) C. Johnstone, W. J. Kerr, U. Lange, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 457–458; i) T. F. Jamison, S. Shambayati, W. E. Crowe, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5505–5506; j) E. Exon, P. Magnus, *ibid.* **1983**, *105*, 2477–2478.
- [11] a) A. R. Gordon, C. Johnstone, W. J. Kerr, *Synlett* **1995**, 1083–1084; b) N. Jeong, Y. K. Chung, B. Y. Lee, S. H. Lee, S.-E. Yoo, *ibid.* **1991**, 204–206; c) S. Shambayati, W. E. Crowe, S. L. Schreiber, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5289–5292.
- [12] W. A. Smit, S. L. Kireev, O. M. Nefedov, V. A. Tarasov, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4021–4024.
- [13] In allen Fällen haben wir eine vollständige Umsetzung der Edukte beobachtet. Die Produkte sind labil gegenüber Kieselgel und neigen zur Hydrolyse.
- [14] Einzelheiten der Röntgenstrukturanalyse (U. Bergsträßer, B. Witulski, Universität Kaiserslautern, **1997**) werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [15] Für die Durchführung von NOE- und 2D-NMR-Experimenten danken wir Prof. Dr. L. Ernst (Technische Universität Braunschweig).
- [16] a) M. Costa, A. Mor, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2867–2870; b) T. R. Hoye, J. A. Suriano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1154–1156; c) M. E. Krafft, R. H. Romero, I. L. Scott, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5277–5278; d) F. Camps, J. M. Moretó, R. Ricart, J. M. Viñas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1540–1542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1470–1472; e) M. E. Krafft, C. A. Juliano, I. L. Scott, C. Wright, M. D. McEachin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1693–1703; f) I. U. Khand, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 379.
- [17] a) N. Jeong, B. Y. Lee, S. M. Lee, Y. K. Chung, S.-G. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4023–4026; b) P. Magnus, L. M. Prince, *ibid.* **1985**, *26*, 4851–4854.

## Si<sub>6</sub>-, Si<sub>14</sub>- und Si<sub>22</sub>-Ringe in Silicidiodiden der Seltenerdmetalle\*\*

Hansjürgen Mattausch und Arndt Simon\*

Metallreiche Halogenide der Seltenerdmetalle  $\text{MX}_n\text{A}$  ( $n \leq 2$ ) konnten mit den interstitiellen Atomen  $\text{A} = \text{H}, \text{C}, \text{N}, \text{O}$  in großer Zahl dargestellt und charakterisiert werden.<sup>[1–3]</sup> Vor kurzem berichteten wir über Borid- und Boridcarbidhalogenide.<sup>[4–6]</sup> Aufgrund des elektropositiven Charakters der Seltenerdmetalle M liegen die interstitiellen Atome anionisch gebunden vor, und man findet für Kohlenstoff formal neben isolierten  $\text{C}^{4-}$ -Ionen auch  $\text{C}_2^{6-}$ - und  $\text{C}_4^{2-}$ -Einheiten.<sup>[1]</sup> In  $\text{M}_4\text{X}_5\text{B}_4$ <sup>[6]</sup> bilden die Boratome  $\text{B}_4$ -Rauten, die zu Ketten verknüpft sind.

Die Art der interstitiellen Spezies wird von mehreren Faktoren bestimmt: der Zahl der Elektronen, die vom  $\text{MX}_n$ -Gerüst übertragen werden können<sup>[7]</sup> und die Bildung von A-A-Bindungen bestimmen, der elektronischen Balance zwischen M-M-, M-A- und A-A-Bindungen und nicht zuletzt der Abmessung der Lücken und deren Zuordnung innerhalb des Metallatomgerüsts.

Mit Si als interstitiellem Atom sind bislang lediglich die beiden Verbindungen  $\text{Gd}_4\text{I}_3\text{Si}$  und  $\text{Gd}_3\text{I}_3\text{Si}$  bekannt.<sup>[8]</sup> Si zentriert als isoliertes Atom innerhalb des Gd-Gerüsts die Oktaederlücken ähnlich wie C in den analogen Carbidhalogeniden. Bei binären M-Siliciden gibt es Strukturen mit Si-Si-Bindungen, z. B.  $\text{MSi}^{[9]}$  mit Si-Si-Zickzackketten und  $\text{MSi}_2$  mit einem dreidimensionalem Si-Netz.<sup>[10]</sup> Silicidhalogenide bieten gegenüber binären und auch ternären Metallsiliciden<sup>[11]</sup> über die Variation des Halogenidanteils eine zusätzliche Möglichkeit zur Feineinstellung der Valenzelektronenkonzentration und damit die Festlegung des zu erwartenden Si-Zintl-Anions. Der bei den Halogeniden verminderte Elektronentransfer auf die Si-Einheiten führt bei entsprechenden geometrischen Voraussetzungen zu größeren Anionenketten.

Wir haben  $\text{MISi}$  mit  $\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{La}_4\text{I}_3\text{Si}_4$  und  $\text{La}_5\text{I}_3\text{Si}_5$  präpariert. Die Verbindungen werden in Form metallisch glänzender Nadeln oder Latten durch mehrtägiges Tempern stöchiometrischer Gemenge aus  $\text{MI}_3$ , M, und Si erhalten.<sup>[12]</sup> Sie sind äußerst empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und reagieren explosionsartig unter Feuererscheinung mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Nach Messung der elektrischen Leitfähigkeit an Pulverpreßlingen oder Sinterproben zwischen Raumtemperatur und 5 K (Van-der-Pauw-Methode<sup>[14]</sup>) zeigen alle Verbindungen metallisches Verhalten.

In Abbildung 1 sind die charakteristischen M-Si-Baueinheiten wiedergegeben, die in den Strukturen von  $\text{CeISi}$ ,  $\text{La}_4\text{I}_3\text{Si}_4$  und  $\text{La}_5\text{I}_3\text{Si}_5$  auftreten.<sup>[15]</sup> In allen drei Strukturen liegen Si-Ringe vor, die durch Fettdruck hervorgehoben sind:  $\text{CeISi}$  enthält  $\text{Si}_6$ -Ringe, die um weniger als  $7^\circ$  von der Planarität abweichen, in  $\text{La}_4\text{I}_3\text{Si}_4$  sind ebene  $\text{Si}_6$ - mit stark gewinkelten  $\text{Si}_{14}$ -Ringen kondensiert, und schließlich liegen in

[\*] Prof. Dr. A. Simon, Dr. H. Mattausch  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart  
Telefax: Int. +711/689/1642  
E-mail: hansm@vaxff2.mpi-stuttgart.mpg.de

[\*\*] Wir danken C. Hochrathner für die Anfertigung der Strukturzeichnungen, R. Eger für die Hilfe bei der Präparation, H. Gärtling für die Diffraktometermessungen.

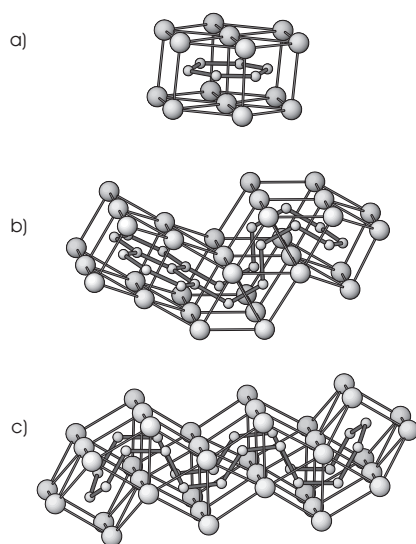


Abb. 1. Baueinheiten in Seltenerdmetall-Silicid-Iodiden. Si-, M-Atome sind als Kugeln mit zunehmender Größe gezeichnet.<sup>[29]</sup> Silicium ist trigonal-prismatisch von M koordiniert. a)  $\text{Si}_6$ -Ring mit Ce-Umgebung in  $\text{CeI}_3\text{Si}$ , b) konsensierter  $\text{Si}_6$ - und  $\text{Si}_{14}$ -Ring mit La-Umgebung in  $\text{La}_4\text{I}_3\text{Si}_4$  und c)  $\text{Si}_{22}$ -Ring mit La-Umgebung in  $\text{La}_5\text{I}_3\text{Si}_5$ .

$\text{La}_5\text{I}_3\text{Si}_5$  Ringe aus 22 Si-Atomen vor. Diese  $\text{Si}_n$ -Ringe sind zu gewellten Schichten kondensiert. Alle Si-Atome werden trigonal-prismatisch durch die M-Atome koordiniert. Die Anordnung der  $\text{M}_6$ -Prismen ist in den drei Kristallstrukturen jedoch unterschiedlich. Für die lückenlose Füllung des Raumes gibt es zwei Möglichkeiten der gegenseitigen Orientierung der Prismen,<sup>[17]</sup> die sich durch die Stellung der quasi-dreizähligen Achse unterscheiden: Die Prismen sind parallel (p) zur Dreizähligkeit oder orthogonal (o) dazu angeordnet.<sup>[18]</sup> In der Struktur von  $\text{CeI}_3\text{Si}$  sind alle Ce-Prismen nach Art (p) zu einer Schicht angeordnet (vgl. Abb. 1a), und durch Besetzung der Prismenzentren mit Si-Atomen bilden sich Schichten aus  $\text{Si}_6$ -Ringen. Damit wird die enge Verwandtschaft zum  $\beta\text{-ThSi}_2$ -Typ deutlich,<sup>[19]</sup> aus dessen Struktur  $\text{CeI}_3\text{Si}$  einen zweidimensionalen Ausschnitt darstellt.

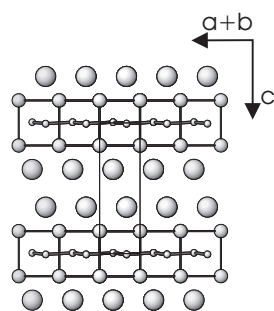


Abb. 2. Projektion der Struktur von  $\text{CeI}_3\text{Si}$  längs  $[110]$ . Die Baugruppen aus Abbildung 1a sind parallel zur „dreizähligen“ Achse der trigonalen Prismen zu Schichten kondensiert. Dazwischen befinden sich die Doppelschichten der I-Atome. Si-, Ce-, I-Atome sind als Kugeln mit zunehmender Größe gezeichnet.

Wie in Abbildung 2 anhand einer Projektion gezeigt, werden Ce-(SiSi)-Ce-Schichten beidseitig durch I-Atome über den Prismendreiecksflächen koordiniert. Die einzelnen Schichtpakete I-Ce-(SiSi)-Ce-I mit der Stapelfolge  $\cdots\text{Ca}(\text{bc})\alpha\text{B}\cdots$  sind parallel (001) dicht gepackt und werden durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Der strukturelle Unterschied zum formelmäßig entsprechenden, vom  $\text{Gd}_2\text{Br}_2\text{C}_2$  abgeleiteten Strukturtyp ist offensichtlich.<sup>[20]</sup> In Oktaederrücken einer dichtgepackten Metallatom-Doppelschicht bilden die C-Atome ethenartige  $\text{C}_2^{2-}$ -Ionen.

Abbildung 3 zeigt die Projektion der Struktur von  $\text{La}_4\text{I}_3\text{Si}_4$  längs  $[010]$ . Die La-Atome koordinieren Silicium trigonal-prismatisch, jedoch im Gegensatz zu  $\text{CeI}_3\text{Si}$  in den beiden unterschiedlichen Orientierungen (p) und (o). Doppelstränge

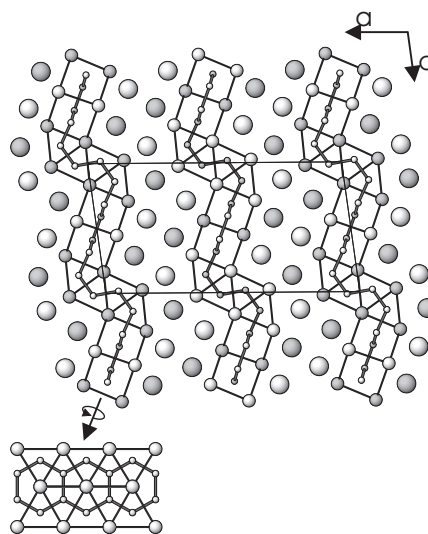


Abb. 3. Projektion der Struktur von  $\text{La}_4\text{I}_3\text{Si}_4$  längs  $[010]$ . Die Baugruppen aus Abbildung 1b sind zu Schichten kondensiert. Die Schichten werden über I-Atome zusammengehalten. Der  $\beta\text{-ThSi}_2$  analoge Teil der Struktur ist herausgezeichnet. Si-, La-, I-Atome sind als Kugeln mit zunehmender Größe wiedergegeben.

aus  $\text{La}_6$ -Prismen (o), in Abbildung 3 als Projektion auf die Prismenvierecksfläche gezeigt, sind abwechselnd mit Prismen (p) zu gewellten Schichten parallel (001) kondensiert. Die (p)-Doppelstränge stellen einen Ausschnitt aus der  $\beta\text{-ThSi}_2$ -Struktur (vergleiche Ausschnitt in Abb. 3) mit einem Band aus *trans*-kondensierten  $\text{Si}_6$ -Ringen ( $\text{Si}(1)$  und  $\text{Si}(2)$ ) dar. Durch Zentrierung der Prismen (o) mit Silicium und Verknüpfung mit  $\text{Si}_6$ -Ringen (vgl. Abb. 1b und 3) entstehen bislang unbekannte  $\text{Si}_{14}$ -Ringe aus den Atomen  $\text{Si}(1) - \text{Si}(4)$ . Im Gegensatz zu den fast planaren  $\text{Si}_6$ -Ringen (Abweichung von der Planarität  $\leq 5^\circ$ ) sind die  $\text{Si}_{14}$ -Ringe am Atom  $\text{Si}(3)$  stark gewinkelt ( $\angle(\text{Si}(4)\text{Si}(3)\text{Si}(1)) = 115^\circ$ ).<sup>[21]</sup> Die  $\text{Si}_6$ -Ringe weisen die beiden Abstände  $d_{\text{Si-Si}} = 239$  und  $244$  pm und die Winkel  $\angle\text{Si}(1)\text{Si}(1)\text{Si}(2) = 119$  bzw.  $\text{Si}(1)\text{Si}(2)\text{Si}(2) = 121^\circ$  auf. Auch die Abstände in den  $\text{Si}_{14}$ -Ringen sind trotz der unterschiedlichen Bindigkeiten der beteiligten Si-Atome mit 239 und 243 pm sehr ausgeglichen. Lediglich der Abstand  $(2b)\text{Si}(3) - (2b)\text{Si}(3)$  an der „Knickstelle“ des Rings weicht mit 247 pm deutlich ab. Nach Pauling<sup>[22]</sup> errechnet man mit  $d_n = 2.35 - 0.6 \lg n$  Bindungsordnungen von  $n = 0.85, 0.72$  und  $0.64$  für die verschiedenen Si-Si-Abstände, die deutlich vom Erwartungswert  $n = 1.0$  abweichen. Allerdings wurden bei Phosphiden und Arseniden mit einfach geladenen  $(2b)\text{X}^-$ -Atomen ( $\text{X} = \text{As}, \text{P}$ ) ladungsbedingte Bindungsaufweitungen bis  $10$  pm<sup>[23]</sup> beobachtet, und für  $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$  und verwandte Li/Mg-Silicide wird aus diesem Grund  $d_0 = 251 - 258$  pm als Si-Si-Einfachbindungslänge<sup>[24, 25]</sup> angenommen. Ein Wert innerhalb dieser Grenzen ist jedoch für die vorliegenden Halogenidsilicide zu groß. Offenbar hängen die Abstände stark von den beteiligten Kationen, Anionen und der Art des Zintl-Anions ab.

Die leicht gewellten Ebenen La-Si-Si-La in  $\text{La}_4\text{I}_3\text{Si}_4$  werden parallel (001) durch I-Atome zusammengehalten, die teilweise nur zu einem Schichtpaket gehören (I(1), I(2)), teilweise zwei Pakete verknüpfen (I(3)).

Einen ähnlichen Aufbau aus gewellten Schichten weist  $\text{La}_5\text{I}_3\text{Si}_5$  auf, dessen Struktur in Abbildung 4 in der Projektion längs [010] gezeigt ist. Die Schichten werden wieder teils über Van-der-Waals-Kontakte (I(3)), teils über direkte La-I-La-Bindungen (I(1), I(2)) zusammengehalten.

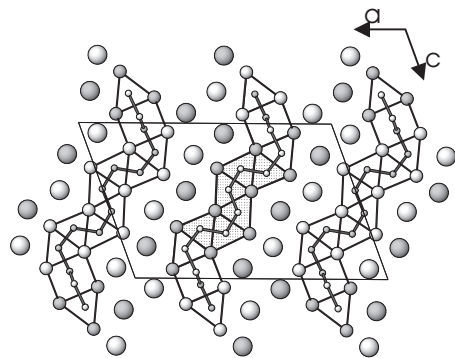


Abb. 4. Projektion der Struktur von  $\text{La}_5\text{I}_3\text{Si}_5$  längs [010]. Die leicht gewellten Schichten bestehen aus den in Abbildung 1c dargestellten Einheiten aus trigonalen Prismen in (p)- und (o)-Orientierung um die Si-Atome. Im Mittelteil der Abbildung sind Partialstrukturen analog  $\alpha\text{-ThSi}_2$  gestrichelt, analog  $\beta\text{-ThSi}_2$  punktiert hinterlegt. Die I-Atome verknüpfen die Schichten. Si-, La-, I-Atome sind als Kugeln mit zunehmender Größe gezeichnet.

Das charakteristische Bauelement sind auch in  $\text{La}_5\text{I}_3\text{Si}_5$  Si-zentrierte trigonale Prismen aus La-Atomen. In der Projektion folgen einem Prisma (o) acht Prismen (p). Durch Verknüpfung der Prismen (o) über gemeinsame Vierecksflächen entstehen Ketten, durch Verknüpfung der acht Prismen in (p)-Orientierung über gemeinsame Dreiecksflächen Bänder parallel (010). Ketten und Bänder sind zu Schichten kondensiert. Alternativ läßt sich der La-Si-Bereich der Struktur von  $\text{La}_5\text{I}_3\text{Si}_5$  als Kombination von Ausschnitten aus  $\alpha\text{-ThSi}_2$  und  $\beta\text{-ThSi}_2$  interpretieren. Im Mittelteil von Abbildung 4 ist der  $\alpha\text{-ThSi}_2$ -Teil der Struktur gestrichelt und  $\beta\text{-ThSi}_2$ -Teil punktiert hinterlegt. Einem Block der  $\alpha$ -Form mit (o)- und beidseitig angrenzendem (p)-Prisma folgt ein Ausschnitt der  $\beta$ -Form von (p)-Prismen in *cis*-, *trans*-Stellung, mit allerdings nur (2b)Si-Atomen, wie in Siliciden des CrB-Typs.<sup>[26]</sup> Diese formale Aufteilung der Struktur zeigt, daß neben  $\text{La}_5\text{I}_3\text{Si}_5$  weitere Verbindungen  $(\text{M}_2\text{Si}_2\text{I})_a$  ( $\text{M}_3\text{Si}_3\text{I}_2$ )<sub>b</sub> existieren könnten, wobei die Koeffizienten *a*, *b* die Zahl kondensierter Blöcke  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ - $\text{ThSi}_2$  angeben. Die Variation von *a* und *b* erlaubt es, Si-Ringe verschiedener Größe darzustellen. Im vorliegenden Fall *a* = *b* = 1 liegen  $\text{Si}_{22}$ -Ringe vor, die parallel (010) zu Schichten kondensiert sind. Die Abstände innerhalb der  $\text{Si}_{22}$ -Ringe variieren zwischen 237 und 249 pm, unabhängig von der Funktionalität der beteiligten Si-Atome ähnlich wie in  $\text{La}_4\text{I}_3\text{Si}_4$  und CeISI. Die Bindungswinkel weichen nur wenig von 120° (114°–120°) ab, und damit liegt an den Si-Atomen  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung vor. Das freie Elektronenpaar am (3b)Si-Atom hat p- und die freien Elektronenpaare am (2b)Si<sup>2-</sup> haben  $\text{sp}^2$ - und p-Charakter.<sup>[11]</sup>

Wie die Struktureinheiten von  $\text{La}_4\text{I}_3\text{Si}_4$  und CeISI läßt sich auch  $\text{La}_5\text{I}_3\text{Si}_5$  im Zintl-Klemm-Konzept mit  $(\text{La}^{3+})_4(\text{I}^-)_3\text{Si}_4^{6-} \cdot 3\text{e}^-$ ,  $\text{Ce}^{3+}\text{I}^- \cdot \text{Si}^- \cdot \text{e}^-$  und  $(\text{La}^{3+})_5(\text{I}^-)_3[(3\text{b})\text{Si}^-]_1[(2\text{b})\text{Si}^{2-}]_4 \cdot 3\text{e}^-$  beschreiben. Ein bzw. drei Elektronen pro Formeleinheit sind in M-M-bindenden Bandzuständen in Übereinstimmung mit der metallischen Leitfähigkeit und dem Ergebnis von Bandstrukturrechnungen<sup>[27]</sup> delokalisiert. Silicidhalogenide der Seltenerdmetalle bilden eine neue Klasse von Verbindungen mit Schichten der Zintl-Polyanionen  $\text{Si}_6$ :  $\text{Si}_{6/6}^{1-}$ ,  $\text{Si}_{14}$ :  $\text{Si}_{8/3}^{2-}\text{Si}_{8/2}^{3-}$  und  $\text{Si}_{22}$ :  $\text{Si}_{6/3}^{2-}\text{Si}_{16/2}^{6-}$ .

Eingegangen am 3. September 1997 [Z10887]

**Stichwörter:** Festkörperstrukturen • Iod • Silicium • Lanthanoide • Zintl-Ionen

- [1] A. Simon, H. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Vol. 15 (Hrsg.: K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring), Elsevier, Amsterdam, 1991, S. 191.
- [2] J. D. Corbett, *Modern Perspectives in Inorganic Crystal Chemistry* (Hrsg.: E. Parthé), Kluwer, Dordrecht, 1992, S. 27.
- [3] G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 93.
- [4] H. Mattausch, A. Simon, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1633.
- [5] H. Mattausch, A. Simon, C. Felser, R. Dronskowski, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1685.
- [6] H. Mattausch, A. Simon, *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 9951.
- [7] A. Simon, E. Warkentin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 497, 79.
- [8] D. Nagaki, A. Simon, H. Borrmann, *J. Less-Common Met.* **1989**, 156, 193.
- [9] D. A. Nagaki, A. Simon, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, C46, 1197.
- [10] G. Bauer, H. Haag, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, 267, 198.
- [11] A. Currao, J. Curda, R. Nesper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 85.
- [12] Die mit ca. 2 g Ausgangsmengen beschickten Ta-Ampullen werden unter 1 atm Ar zugeschweißt und in Quarzglasampullen nach Tempern – 18 Tage bei 1270 K (LaISI; 90%), 6 Tage bei 1270 K (CeISI; 80%), 3 Tage bei 1220 K (PrISI; 60%), 30 Tage bei 1270 K ( $\text{La}_4\text{I}_3\text{Si}_4$ , 50%) und 30 Tage bei 1370 K ( $\text{La}_5\text{I}_3\text{Si}_5$ , 50%) – auf Raumtemperatur abgeschreckt. Zur Darstellung und Behandlung von Seltenerdmetall und Seltenerdmetalltrioxid vergleiche Lit.<sup>[13]</sup>; Si (5N, Aldrich).
- [13] H. Mattausch, H. Borrmann, R. Eger, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1889.
- [14] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **1958**, 13, 1.
- [15] Vollmatrix-Least-Squares-Verfeinerung an  $F^2$ .<sup>[16]</sup> Messung der Einkristallintensitäten: a) Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius);  $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung; empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scan). CeISI:  $P3m1$ ; *a* = 417.0(1) und *c* = 1167.6(5) pm. Ce: 0, 0, 0.1724(1); I: 1/3, 2/3, 0.3556(1); Si: 2/3, 1/3, 0.0057(3); (Zwillings:  $\bar{1}00$ ,  $0\bar{1}0$ , 001).  $R_1$  = 0.029,  $wR_2$  = 0.071 (alle 325 unabhängigen Reflexe). Isotyp: LaISI: *a* = 421.9(2) und *c* = 1179.4(1) pm, PrISI: *a* = 416.4(1) und *c* = 1161.9(1) pm.  $\text{La}_5\text{I}_3\text{Si}_5$ :  $C2/m$ ; *a* = 2401.9(1), *b* = 425.34(2) und *c* = 1571.61(7) pm,  $\beta$  = 119.38(1)°. La(1): 0.0856(1), 0, 0.5629(1); La(2): 0.3390(1), 0, 0.9422(1); La(3): 0.2622(1), 0, 0.6693(1); La(4): 0.1638(1), 0, 0.8339(1); La(5): 0.4826(1), 1/2, 0.7100(1); I(1): 0.3274(1), 1/2, 0.5627(1); I(2): 0.4091(1), 0, 0.7956(1); I(3): 0.0597(1), 1/2, 0.9334(1); Si(1): 0.0759(1), 1/2, 0.7076(1); Si(2): 0.2499(1), 1/2, 0.9599(1); Si(3): 0.9912(1), 1/2, 0.5731(1); Si(4): 0.2601(1), 1/2, 0.8098(1); Si(5): 0.1719(1), 1/2, 0.6806(1);  $R_1$  = 0.024,  $wR_2$  = 0.051 (alle 3000 unabhängigen Reflexe). b) Image Plate (IPDS-Stoe);  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung.  $\text{La}_5\text{I}_3\text{Si}_5$ :  $C2/m$ ; *a* = 2436.0(5), *b* = 424.0(1), *c* = 1257.0(3) pm,  $\beta$  = 97.59(3)°. La(1): 0.5036(1), 0, 0.1653(1); La(2): 0.5747(1), 1/2, 0.4456(1); La(3): 0.3613(1), 0, 0.2918(1); La(4): 0.3548(1), 0, 0.9760(1); I(1): 0.6328(1), 0, 0.2889(1); I(2): 0.2014(1), 0, 0.5729(1); I(3): 0.2435(1), 0, 0.1311(1); Si(1): 0.5230(3), 0, 0.5902(2); Si(2): 0.5428(3), 1/2, 0.6828(2); Si(3): 0.5510(3), 1/2, 0.0168(2); Si(4): 0.5967(3), 1/2, 0.8600(2);  $R_1$  = 0.044,  $wR_2$  = 0.081 (alle 1952 unabhängigen Reflexe). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe,

- D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-407246 (CeI<sub>3</sub>Si), CSD-407247 (La<sub>4</sub>I<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>) und CSD-407248 (La<sub>5</sub>I<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>) angefordert werden.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, Göttingen, 1992 und SHELX-93, Göttingen, 1993.
- [17] Reine (p)-Stapelung beobachtet man bei den Strukturen vom AlB<sub>2</sub>-Typ (auch  $\beta$ -ThSi<sub>2</sub>), (p), (o)-Stapelung beim  $\alpha$ -ThSi<sub>2</sub>.
- [18] R. Nesper, H. G. von Schnering, *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **1983**, 32, 195.
- [19] A. Brown, *Acta Crystallogr.* **1961**, 14, 860.
- [20] U. Schwanitz-Schüller, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40b, 710.
- [21] Bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Bindungsfunktionalität der einzelnen Si-Atome ergibt sich mit (3b)Si(1) $\frac{1}{6/3}$ (3b)Si(2) $\frac{1}{6/3}$ (2b)Si(3) $\frac{2}{4/2}$ (2b)Si(4) $\frac{2}{4/2}$  das  $\frac{2}{\infty}$ Si<sub>4</sub><sup>6-</sup>-Polyanion.
- [22] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1973.
- [23] H. G. von Schnering, *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, Elsevier, New York, 1977, S. 317.
- [24] H. G. von Schnering, *Rheinisch Westfälische Akademie der Wissenschaften*, Westdeutscher Verlag, Opladen, 1984, N325, 7.
- [25] R. Nesper, *Habilitationsschrift*, Universität Stuttgart, 1988.
- [26] O. Schob, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* **1965**, 19, 214.
- [27] QCPE-Programm EHMACC von M.-H. Whangbo, M. Evains, T. Hughbanks, M. Kertesz, S. Wijeyesekera, C. Wilker, C. Zhenh, and R. Hoffmann; Parametrisierung nach S. Alvarez.<sup>[28]</sup>
- [28] Gerechnet mit einer PC-Version eines Extended-Hückel-Programmes, (J. Köhler, unveröffentlicht, 1993).
- [29] E. Dowty, ATOMS for Windows, Version 3.1, Shape Software, Kingsport, TN, USA, 1995, 37663.

## Ein neuartiger Typ von Flüssigkristallen auf der Basis axial fluorierter Cyclohexanderivate\*\*

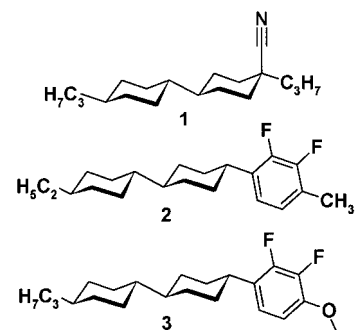
Peer Kirsch\* und Kazuaki Tarumi

In jüngster Zeit hat die Entwicklung von Flüssigkristalldisplays (LCDs) für Anwendungen in der Multimediatechnik einen starken Aufschwung erlebt und eine steigende Nachfrage nach neuen flüssigkristallinen Materialien mit hohen Klärtemperaturen, großer dielektrischer Anisotropie ( $\Delta\epsilon$ ) und niedriger Rotationsviskosität ( $\gamma_1$ ) ausgelöst.<sup>[1]</sup> Andere wünschenswerte Eigenschaften, die gerade in Hinblick auf Aktiv-Matrix-Displays (AMDs) zunehmend wichtig werden, sind ein hoher spezifischer Widerstand und eine hohe Spannungskonstanz (voltage holding ratio, VHR) der Flüssigkristall-Mischungen.<sup>[2]</sup> Flüssigkristalle mit mehrfach fluorierten aromatischen Teilstrukturen erfüllen die meisten dieser Kriterien und werden heutzutage vielfach als Hauptkompo-

nenten in Flüssigkristallmischungen für AMDs mit kurzen Schaltzeiten eingesetzt.<sup>[1]</sup>

Wegen des hohen Dipolmoments der C-F-Bindung eignen sich Arene mit Fluorsubstituenten in Richtung der Moleküllängsachse oder senkrecht dazu besonders gut, um stark positive oder negative dielektrische Anisotropien  $\Delta\epsilon$  zu erreichen.<sup>[3]</sup> Jedoch muß man dafür eine Erniedrigung der Klärtemperatur um etwa 25–30 K je Fluorsubstituent in Kauf nehmen.<sup>[1]</sup> Insbesondere zweikernige fluorierter Flüssigkristalle, deren großer Vorteil in ihrer niedrigen Rotationsviskosität liegt, haben den Nachteil sehr niedriger Klärtemperaturen. Unsere Untersuchungen zielten daher auf eine Abwandlung der Struktur, die es ermöglichen sollte, höhere Klärtemperaturen mit den vorteilhaften Eigenschaften fluorierter Systeme mit zwei oder drei cyclischen Einheiten zu verbinden.

Gegenwärtig arbeiten die meisten AMDs mit Flüssigkristallmischungen, die eine positive dielektrische Anisotropie aufweisen. Dagegen basiert das kürzlich vorgestellte Dünnschichttransistor-Flüssigkristalldisplay mit senkrechter Orientierung (VA-TFT-LCD, vertical alignment thin film transistor LCD)<sup>[4]</sup> auf einer Flüssigkristallmischung mit negativer dielektrischer Anisotropie ( $\Delta\epsilon$ ) und sehr geringer Doppelbrechung ( $\Delta n$  ca. 0.08). VA-TFT-Displays zeichnen sich durch einen weiten Blickwinkel (160°), einen hohen Kontrast und sehr kurze Schaltzeiten (< 20 ms) aus, was zu einer deutlichen Verbesserung der Bildqualität führt und dadurch auch den Einsatz in Fernsehbildschirmen ermöglicht. Bei der ersten Generation von Materialien, die technische Anwendung fanden (Schema 1, **1**;  $\Delta\epsilon = -8.2$ ),<sup>[5]</sup> bestand der mesogene



Schema 1. Beispiele für die erste (**1**) und zweite Generation (**2**, **3**) von Materialien mit negativer dielektrischer Anisotropie.

Grundkörper aus einer Dialkylbicyclohexyleinheit. Die negativen  $\Delta\epsilon$ -Werte wurden hier durch das große Querdipolmoment eines axialen Cyansubstituenten erreicht. Allerdings sind Nitrile für AMDs ungeeignet, da sie die Spannungskonstanz (VHR) der Mischung herabsetzen, die für jede Art von AMD-Technologie besonders wichtig ist.<sup>[1,2]</sup> Heutzutage bestehen die meisten AMD-Mischungen mit negativem  $\Delta\epsilon$  bereits überwiegend aus Materialien der zweiten Generation wie den lateral difluorierten Phenylbicyclohexylderivaten **2** ( $\Delta\epsilon = -2.7$ ) oder **3**<sup>[6]</sup> ( $\Delta\epsilon = -5.9$ ).

Ein allgemeiner Nachteil von Verbindungen mit einer 2,3-Difluorbenzol-Einheit ist ihre relativ hohe Rotationsviskosität (**2**:  $\gamma_1 = 184$  mPas; **3**:  $\gamma_1 = 413$  mPas), die zu einer Verlangsamung der Schaltzeit führt. Neuere Erfahrungen zeigen,

[\*] Dr. P. Kirsch, Dr. K. Tarumi  
Merck KGaA, Geschäftsfeld Flüssigkristalle  
D-64271 Darmstadt  
Telefax: Int. + 6151/72-2593  
E-mail: peer.kirsch@merck.de

[\*\*] Wir danken A. Ruhl und R. Sander für ihre Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten, Dr. M. Bremer für hilfreiche Diskussionen zu den Modellrechnungen und Dr. J. Krause, J. Haas und H. Heldmann für die physikalischen Untersuchungen der neuen Substanzen. Ein Teil dieser Arbeit wurde unter der Leitung der Association of Super-Advanced Electronics Industries (ASET) im Rahmen eines F&E-Programms des japanischen Ministry of International Trade and Industry (MITI) durchgeführt und von der New Energy and Industrial Development Organization (NEDO) unterstützt.